

ルシアスレートを含むことを特徴とする積層体。



(ここで、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は各々独立に水素原子、アリル基またはプロパルギル基であり、 $R_1 \sim R_4$ の少なくとも1つは水素以外であり、かつ $R_1 \sim R_4$ は同一でも異なっているよい。)

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、積層化複合材料に関し、より詳しくは、硬化性でかつ積層性のポリフェニレンエーテル樹脂組成物と基材とからなる複合材料に関する。

さらに本発明は、積層化複合材料を硬化して得られる硬化積層化複合材料、並びに該硬化積層化複合材料と金属箔とから成る積層体に関する。

えない。即ち、ポリフェニレンエーテルは 200℃以上の高温に曝されると変形を起し、機械的強度の著しい低下や、樹脂表面に回廊用として形成された回廊の閉鎖を引き起こす。またポリフェニレンエーテルは、酸、アルカリ、熱水に対しては強い抵抗性を有するものの芳香族炭化水素化合物やハロゲン置換炭化水素化合物に対する抵抗性が極めて強く、これらの樹脂に溶解する。

ポリフェニレンエーテルの耐熱性と耐酸品性を改善する方法の一つとして、ポリフェニレンエーテルの樹脂中に架橋性の官能基を導入しさらに硬化させて硬化ポリフェニレンエーテルとして利用する方法が提案されているが、今のところ満足すべき解決法は知られていない。

Kurilans は、硬化性のポリフェニレンエーテルとして、2-アリル-6-メチルフェニールまたは2,6-ジアリルフェニールの重合体を Journal of Polymer Science 誌、第49巻、267頁(1961)に開示している。しかしながら、これらの単独重合体は低分子固体のみしか得られず、しかも得られた

(従来の技術)

近年、通信用、民生用、産業用等の電子機器の分野における実装方法の小型化、高密度化への指向は著しいものがあり、それに伴って材料の面でもより優れた耐熱性、寸法安定性、電気特性、積層性が要求されつつある。例えばプリント配線基板としては、従来からフェノール樹脂やエポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂を基材とした高強度積層板が用いられてきた。これらは各種の性能をバランスよく有するものの、電気特性、特に高周波領域での誘電特性が悪いという欠点を持っている。この問題を解決する新しい材料としてポリフェニレンエーテルが近年注目を受け積層積層板への応用が試みられている。

ポリフェニレンエーテルは機械的特性と電気的特性に優れたエンジニアリングプラスチックであり、耐熱性も比較的高い。しかしながらプリント基板材料として利用しようとした場合、極めて高いハンダ耐熱性が要求されるため、ポリフェニレンエーテル本来の耐熱性では決して十分とは言

ポリマーを空気中に設置すると、2、3週間で硬化して使用不能となる。

米国特許第3281393号および同3422082号には、2,6-ジメチルフェニールと2-アリル-6-メチルフェニールまたは2,6-ジアリルフェニールとの共重合体が開示されている。この共重合体は、分子量は高いものの耐熱強度が硬化強度よりも高いため熱成形を行うことは不可能である。かかる成形性の改良方法として米国特許第3422082号においては多量の可塑剤の使用が試みられているが、これはポリフェニレンエーテルの優れた耐熱特性(低誘電率、低熱膨脹係数)を損うだけでなく、耐熱性、耐酸品性の低下にもつながる。またこの硬化体の引張り強度は、実施例7に示されるように28kg/cm²と極めて低い値であり、実用に耐えうるものとは言い難い。

一方米国特許第4634742号には、ビニル重合体ポリフェニレンエーテルが開示されている。これは、2,6-ジメチルフェニールの重合体を用いて該重合体のメチル基をビニル基に変換するか、また

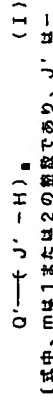
はフェニル基の3,5位にビニル基を導入する方法によって得られるものである。即ち、このようにして導入されたビニル基は屈曲性の炭素鎖やエーテル結合を介せず直接ポリフェニレンエーテルの芳香環に結合するため、硬化後は可塑性に不足し、極めて脆い材料となって実用に耐えない。又このポリマーは架橋反応性が強く、架橋に300℃以上の高温を必要とするという欠点を持っている。

以上のような問題を解決するため、本発明者は先にプロパルギル基あるいはアリル基で置換されたポリフェニレンエーテル、ならびに三環結合あるいは二環結合を含むポリフェニレンエーテルを発明し、これらが硬化可能であること、そして得られる硬化体は芳香族炭化水素溶媒やハロゲン置換炭化水素溶媒に不溶であり優れた誘電特性を持つことを見い出した(特願第62-224146号、同62-224147号、同62-269439号、同62-269460号、同63-271983号を参照)。しかしながらこれらの硬化体は、(1)トリクロロエチレンで蒸餾すると不溶ではあるものの膨れや反りが生じるため、

ポリフェニレンエーテル樹脂、

$$\text{平均置換率} = \frac{\text{アリル基およびノマル基のプロパルギル基の全モル数}}{\text{フェニル基の全モル数}} \times 100(\%)$$

(b) トリアリルインジアンズレートおよび/またはトリアリルシアスレート、(c) デカアプロモジフェニルエーテルおよび (d) アンチモン系酸化物を含有しており、(a) と (b) の和 100重量部を基準として (a) 成分が98~40重量部、(b) 成分が2~60重量部、(c) 成分が1~50重量部、(d) 成分が0.1~50重量部であることを特徴とする積層化複合材料を提供する。



(式中、m は1または2の整数であり、J' は一



プリント基板材料として使用するにはなお耐薬品性の改善が不十分である。(2) 耐熱性に劣るとい

う問題点があった。

(発明が解決しようとする課題)
本発明は以上の事情に鑑みて、ポリフェニレンエーテルの優れた誘電特性を生かしつつ、優れた耐薬品性と耐熱性の付与された新規な複合材料を提供しようとするものである。

(課題を解決するための手段)

本発明者は上述のような課題を解決し、積層材料として好適な材料を得るべく緊急検討を重ねた結果、本発明に到った。本発明は次に述べる3つの発明より構成される。

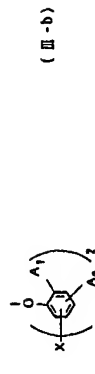
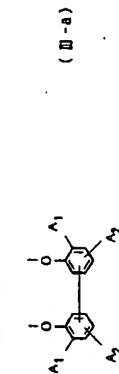
すなわち本発明の第1は、硬化性積層化樹脂組成物と基材とから成る積層化複合材料であって、該硬化性積層化樹脂組成物が、(a) 下記一般式(I) から実質的に構成される硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂であって、次式で定義されるアリル基および/またはプロパルギル基の平均置換率が0.1モル%以上100モル%以下である硬化性

(ここで、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は各々独立に水素原子、アリル基またはプロパルギル基であり、 $R_1 \sim R_4$ の少なくとも1つは水素以外であり、かつ $R_1 \sim R_4$ は同一でも異なっているよい。)

で表わされる単位を含むポリフェニレンエーテル樹脂であり、m が1のとき Q' は水素原子を表わし、m が2のとき Q' は一分子中に2個のフェニル性水素基を持ち、フェニル性水素基のオルト位およびパラ位に重合不活性な置換基を有する2官能性フェニル化合物の残基 Q および/または、アリル基および/またはプロパルギル基で置換された Q を表わし、 Q' と結合した2つのポリフェニレンエーテル単位は同じでも異なっているよい。)

本発明の第2は、積層化樹脂組成物硬化体と基材とから成る硬化積層化複合材料であって、該積層化樹脂組成物硬化体が (1) クロホルム非抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂とクロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物とから成

る化合物群が挙げられる。



(式中、A₁、A₂は同一または異なる炭素数1~4の直鎖状アルキル基を被わし、Xは脂肪族炭化水素基若しくはそれらの置換誘導体、芳香族炭化水素基若しくはそれらの置換誘導体、アラルキル基およびそれらの置換誘導体、酸素、硫黄、スルホニル基、カルボニル基を表わしA₂と直鎖結合した2つのフェニル基、A₂とXの結合位置はすべてフェニル基性水酸基のオルト位およびパラ位を示す。)

具体例として、

またはプロパルギル基で置換反応して得られる例
 面、あるいは上記の2官能性フェニル化合物
 Q (H)₂の共存下で2,6-ジメチルフェニル
 を用いて得られた2官能性ポリフェニレンエー
 テルをさらにアリル基および/またはプロパルギ
 ル基で置換反応して得られる例を挙げるこ
 ができる。

一般式(I)の炭化性ポリフェニレンエーテル
 樹脂を製造する方法としては、特に限定される
 ものではないが、例えば特開昭62-224146号、同
 62-224147号に開示された方法を挙げるこ
 ができる。すなわち、第1の方法として、一般式



(式中、mは1または2の整数であり、Jは次の
 一般式で表わされる単位から成るポリフェニレン
 エーテル単位であり、

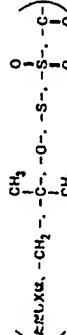
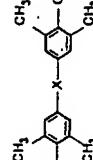
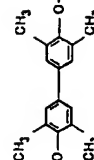


(II)



で表わされる単位を含むポリフェニレンエーテ
 ル樹脂を示し、ここでR₁~R₄は各々独立に水素
 原子、アリル基、またはプロパルギル基であり、
 R₁~R₄の少なくとも一つは水素以外であり、
 かつR₁~R₄は同一であっても異なっても
 よい。Q'は、mが1のとき水素原子を表わし、
 mが2のときは分子中に2個のフェニル性水
 酸基を持ち、フェニル性水酸基のオルト位およ
 びパラ位に組合不活性な置換基を有する2官能性
 フェニル化合物の残基Qおよび/または、アリ
 ル基および/またはプロパルギル基と結合した
 Qを表わす。またmが2のとき、Q'と結合した
 2つのポリフェニレンエーテル単位間にも異
 なっていてもよい。

Qで表わされる2官能性フェニル化合物の代
 表的な例としては、次の2個の一般式で表わされ



等が挙げられる。

一般式(I)の炭化性ポリフェニレンエーテル
 樹脂の具体例としては、ポリ(2,6-ジメチル-
 1,4-フェニレンエーテル)をアリル基および/

組成物の量が炭化性樹脂組成物炭化体を基準
 として0.01重量%以上10重量%以下であり、かつ
 (iv)該クロホルム抽出性ポリフェニレンエーテ
 ル樹脂組成物が前記一般式(II)で表わされる単
 位および、トリアリルシシアヌレートおよび/
 またはトリアリルシアヌレートを含むことを特徴
 とする炭化性樹脂組成物を提供する。

最後に本発明の第3は、炭化性樹脂組成物炭化
 体と原料とが組合された炭化性樹脂組成物と金
 属塩とから成る樹脂体であって、該炭化性樹脂組
 成物炭化体が、(i)クロホルム非抽出性ポリ
 フェニレンエーテル樹脂とクロホルム抽出性ポリ
 フェニレンエーテル樹脂組成物とから成り、かつ
 (ii)デカプロモジフェニルエーテルおよびアン
 チモン系熱安定剤を含有しており、かつ (iii)熱
 分解ガスクロマトグラフィーによる分析で②-
 メチルフェニル、②2,6-ジメチルフェニル、
 ②2,4-ジメチルフェニル、②2,4,6-トリメチル
 フェニル、および⑤トリアリルシアヌレ
 トおよび/またはトリアリルシアヌレートが熱分

以上の3つの発明について以下に詳しく説明す
 る。

本発明の第1である炭化性樹脂組成物の (a)成分
 として用いられる炭化性ポリフェニレンエーテル
 樹脂とは、下記一般式(I)から実質的に構成さ
 れるアリル基および/またはプロパルギル基で置
 換されたポリフェニレンエーテルであって、次式
 で定義されるアリル基および/またはプロパルギ
 ル基の平均置換率が0.1モル%以上100モル%以
 下のものを指す。

$$\frac{\text{平均置換率}}{\text{アリル基および/または}} \times 100(\%)$$

$$\frac{\text{プロパルギル基の全モル数}}{\text{フェニル基の全モル数}} \times 100(\%)$$

Q'—(J'—H) ■ (I)
 一般式(I)において、mは1または2の整数
 を示す。またJ'は、一般式

(以下余白)

り、かつ (ii) デカプロモジフェニルエーテルお
 よびアンチモン系熱安定剤を含有しており、かつ
 (iii) 熱分解ガスクロマトグラフィーによる分析
 で、②2-メチルフェニル、②2,6-ジメチルフェ
 ニル、②2,4-ジメチルフェニル、②2,4,6-
 トリメチルフェニル、および⑤トリアリルシ
 シアヌレートおよび/またはトリアリルシアヌレ
 ートが熱分解生成物として生成し、かつこれら①
 ~⑤のピーク面積比が次の不等式を満たし、

$$0.05 \leq \frac{(1) + (2) + (3) + (4)}{(1) + (2) + (3) + (4)} \times 100 \leq 40$$

(ここで(1)、(2)、(3)、(4)および
 (5)はそれぞれ熱分解成分①、②、③、④およ
 び⑤に起因する熱分解ガスクロマトグラムのピー
 ク面積を表わす。)

かつ(iv)炭化性樹脂組成物をクロホルムに
 かつ23℃で12時間処理することによって得られる
 クロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂

解生成物として生成し、かつこれら①~⑤のピー
 ク面積比が次の不等式を満たし、

$$0.05 \leq \frac{(1) + (2) + (3) + (4)}{(1) + (2) + (3) + (4)} \times 100 \leq 40$$

(ここで(1)、(2)、(3)、(4)および
 (5)はそれぞれ熱分解成分①、②、③、④およ
 び⑤に起因する熱分解ガスクロマトグラムのピー
 ク面積を表わす。)

かつ(v)該樹脂体をクロホルムにより23℃で12
 時間処理することによって得られるクロホルム
 抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の量が
 炭化性樹脂組成物炭化体を基準として0.01重量%
 以上10重量%以下であり、かつ (vi)該クロホル
 ム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物が前
 記一般式(II)で表わされる単位および、トリア
 リルシアヌレートおよび/またはトリアリル
 シアヌレートを含むことを特徴とする樹脂体を提
 供する。

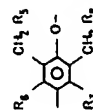
鎖であり、mが1のときQは水素原子を被わし、mが2のときQは前記一般式(III-a)。(III-b)の2官能性フェニル化合物の残基および/または、アリル基で置換されたQを被わす。)

なら実質的に構成されるアリル基置換ポリフェニレンエーテルのアリル基の二重結合にハロゲン付加させる工程および金属アミドで炭化ハロゲン化水素させる工程より成る方法を取ることができ、

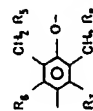
る。

一般式(I)の硬化性ポリフェニレンエーテル鎖の分子鎖については特に制限されず、低分子固体から高分子固体まで使用できるが、特に30℃、0.5 g/dlのクロロホルム溶液で測定した粘度係数 η_{sp}/C が0.2~1.0の範囲にあるものが良好に使用できる。

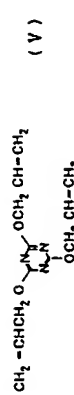
本発明の樹脂組成物を得るにあたっては、一般式(I)の硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂のアリル基および/またはプロパルギル基の平均置換率は0.1モル%以上100モル%以下の範囲にあることが好ましく、より好適には0.5モル%以上50モル%以下の範囲である。ここで、 R_5 、 R_6 、 R_7 および R_8 は各々独立に水素原子またはアリル基であり、 $R_5 \sim R_8$ の少なくとも1つはアリル基であり、かつ $R_5 \sim R_8$ は同一でも異なっていてもよい。)



(式中、mは1または2の整数であり、J'は一般式



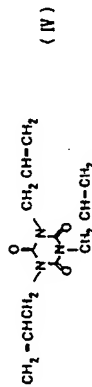
で表わされる単位を含むポリフェニレンエーテル



本発明を実施する上においては、トリアリルイソシアヌレート(IV)およびトリアリルシアヌレート(V)はそれぞれ単独で用いられるだけでなく、両者を任意の割合で混合して使用することも可能である。

本発明の硬化性樹脂組成材料の(c)成分として用いられるデカプロモジフェニレンエーテルとは、次の構造式で表わされる化合物である。

(以下余白)



本発明の第1である硬化性樹脂組成材料の(b)成分として用いられるトリアリルイソシアヌレートおよび/またはトリアリルシアヌレートとは、次の構造式で表わされる3官能性モノマーである。

の天然セルロース系布などが、それぞれ単独で、あるいは2種以上併せて用いられる。

上記の(a)~(b)の4つの成分のうち(a)成分と(b)成分の配合割合は、両者の和を基準として

(a)成分が98~40重量%、より好ましくは95~60重量%の範囲であり、(b)成分が2~60重量%、より好ましくは5~40重量%の範囲である。

(b)成分が2重量%未満では耐薬品性の改善が十分であり好ましくない。逆に60重量%を超える

と耐電特性や耐熱性が低下し、また硬化後において非常に脆い材料となるので好ましくない。さらには後述するように基材と複合化したりすると、表面のべたついた材料となるので好ましくない。

樹脂組成物である(c)成分の配合割合は、(a)成分と(b)成分の配合割合や、基材の値に応じて選ばれるが、(a)成分と(b)成分の和100重量%に対して1~50重量%、より好ましくは5~30重量%の範囲で用いられる。(c)成分が1重量%未満では耐電特性が与えられず好ましくない。逆に50重量%を超えると耐電特性、耐薬品性、機械特性が低下

するので好ましくない。

樹脂組成物である(d)成分の配合割合は、(c)成分と(b)成分の配合割合や、基材の値に応じて選ばれるが、(a)成分と(b)成分の和100重量%に対して0.1~50重量%、より好ましくは1~30重量%の範囲で用いられる。(d)成分が0.1重量%未満では耐電特性が与えられず好ましくない。逆に50重量%を超えると耐電特性、耐薬品性、機械特性が低下するので好ましくない。

以上の各成分を配合し、基材と複合する方法としては、特に限定されるものではないが、好ましくは(a)~(b)成分を溶液の中に均一に溶解又は分散させ、基材に含浸させた後乾燥させる方法がとられる。含浸は通常浸漬(ディッピング)または塗布によって行なわれる。含浸は必要に応じて複数回繰り返すことも可能であり、またこの樹脂組成物や樹脂の異なる複数の溶液を用いて含浸を繰り返す、最終的に希望とする樹脂組成物および樹脂組成物を得ることが可能である。

好ましい樹脂としては、シクロロメタン、クロ

ロホルム、トリクロロエチレン等のハロゲン置換炭化水素やベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素等のうちから選んだ単独又は混合溶媒があげられる。

本発明の硬化性樹脂組成材料における基材と樹脂組成物の配合比は特に限定されるものではないが、基材5~90重量%、より好ましくは10~80重量%、さらに好ましくは20~70重量%に対し、樹脂成分を95~10重量%、より好ましくは90~20重量%、さらに好ましくは80~30重量%とするのがよい。基材が5重量%より少なくなると樹脂組成物の硬化の寸法安定性や強度が不十分であり、また基材が90重量%より多くなると樹脂組成物の耐電特性や耐熱性が劣り好ましくない。

本発明の硬化性樹脂組成材料を硬化させる方法は任意であり、熱、光、電子等による方法を採用することができる。またその際の温度を低くしたり架橋反応を促進する目的で触媒としてラジカル開始剤を含ませて使用してもよい。開始剤の好ましい値は、(a)成分と(b)成分の和100重量%に対

クロロホルム抽出率

$$\frac{\text{クロロホルム抽出物の重量} - \text{浸漬液抽出前の重量}}{\text{クロロホルム抽出前の重量}} \times 100(\%)$$

クロロホルム抽出率の好ましい値の範囲は0.01重量%以上10重量%以下であり、より好ましくは0.01重量%以上5重量%以下である。0.01重量%未満の場合は、硬化体が脆くなり好ましくない。逆に10重量%を越えるときは耐薬品性が不十分であり、より好ましくない。クロロホルムに浸漬させる試験化質硬化重合材料の形状としては、クロロホルムの除去しやすさを考慮してフィルム状または粉末状が最も好ましい。

クロロホルム抽出率の測定は、クロロホルムの代りに重クロロホルムを用いて行うこともできるが、この重合抽出物の重クロロホルム溶液のNMRスペクトルを測定することにより、クロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の成分およびその割合を知ることも可能である。

すしものとの試験化重合材料の樹脂成分の組成と一致するわけではなく、一般式(II)で表わされるポリフェニレンエーテルとトリアリルイソシアヌレートおよび/またはトリアリルシアヌレートとの比率は異なる。また一般式(II)で表わされるポリフェニレンエーテルの平均置換率について、本発明の第1に示した(a)成分の硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂の平均置換率に一致するわけではない。さらに、(a)成分中のQ'で表わされる水素または2官能性フェニル化合物の残基については、抽出物中に残置でできてもよく置換できなくとも構わない。これらのクロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の構造式(II)の手段としては、前述の通りNMRスペクトル法が有効であるが、その中でも特に¹H-NMR法が有効である。またIRスペクトル法も利用できる。

本発明において試験性成分として用いられているテトラプロモジフェニルエーテルとアンチモン系腐蝕防層は、例えばX線をを用いる種々の分析方

本発明にかかわるクロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物中には、次の一般式(II)で表わされる単位および、トリアリルイソシアヌレートおよび/またはトリアリルシアヌレートが含まれる。



(ここで、R₁・R₂・R₃およびR₄は各々独立に水素原子、アリル基またはプロパルギル基であり、R₁・R₄の少なくとも1つは水素以外であり、かつR₁・R₄は同一でも異なっているよい。)

本発明におけるクロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物は、本発明の第1で述べた試験化重合材料の樹脂成分のうち硬化過程において硬化反応に十分参与できなかつた成分が抽出されたものである。しかし重クロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の組成は、必

(第1X線法やX線光電子スペクトル法など)、発光分析法等の方法により定性および定量分析を行うことができる。また該重合材料を熱や酸等で分解した後、測定やイオンクロマトグラフ等の手法を用いて分析することも可能である。

本発明の第1として述べた試験化重合材料により本発明の硬化性重合材料を製造する方法は特に限定されない。例えば該試験化重合材料を硬化剤と混合し、加熱加圧下に各樹脂を混合せしめると同時に熱硬化を行い、所望の厚みの硬化性重合材料を得ることができる。樹脂に際して、本発明の第1で述べた(a)~(d)成分よりなる樹脂組成物をフィルム状に成形したものを上述の硬化性重合材料と組み合わせて用いてもよい。また一度接着硬化させた硬化性重合材料と試験化重合材料および/または上記の樹脂組成物のフィルムを組み合わせて新たな樹脂組成物の硬化性重合材料を得ることも可能である。

樹脂成形と硬化は、通常熱プレス等を用い同時に行われるが、両者をそれぞれ単独で行ってもよ

い。すなわち、あらかじめ樹脂成形して得た未硬化あるいは半硬化の重合材料を、熱処理または別の方法で処理することによって硬化させることができる。成形および硬化は、温度100~350℃、圧力0.1~1000kg/cm²、時間1分~5時間の範囲、より好ましくは、温度150~300℃、圧力1~500kg/cm²、時間1分~3時間の範囲で行えばよい。

本発明の硬化性重合材料における基材と樹脂成分の配合比は特に限定されるものではないが、基材5~90重量%、より好ましくは10~80重量%、さらに好ましくは20~70重量%に対し、樹脂成分を95~10重量%、より好ましくは90~20重量%、さらに好ましくは80~30重量%とするのがよい。基材が5重量%より少なくなると硬化性重合材料の硬化後の寸法安定性や強度が不十分であり、また基材が90重量%より多くなると試験化重合材料の耐熱特性や耐湿性が劣り好ましくない。

以上述べてきた本発明の第2である硬化性重合材料の特性をまとめると、まず第1はその硬

においては、280℃のハンダ浴の上で120秒間加熱を続けても何ら外観の変化は認められなかった。さらに本発明における硬化反応は、硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂中のアリル基やプロパルギル基および、トリアリルイソシアヌレートおよび/またはトリアリルシアヌレート中のアリル基の付加反応によって起こるため、ポリイミド樹脂の様に重合反応に起因する水、ガス等の副生物が生成せず、均一でポイドのないフィルム、シート、成形品が得られるという特徴も有する。これらの特徴はいずれも、この硬化性重合材料がプリント基板材料、特に多層板の材料として有利に使用できることを示している。

最後に本発明の第3である樹脂体について説明する。この樹脂体は、本発明の第2として上で説明した硬化性重合材料と金属箔とから成る樹脂体である。本発明に用いられる金属箔としては、銅箔、アルミニウム箔等が挙げられる。その厚みは特に限定されないが、5~200μm、より好ましくは5~100μmの範囲である。

れた耐熱性である。一般に樹脂と基材が重合化された系では、樹脂中後の重合と比較すると、耐熱性が著しく低下する。しかしながら本発明においては、樹脂と試験化重合材料の組み合わせを最適化することにより、他の物性を全く低下させることなく優れた耐熱性を付与することに成功した。

本発明の第2の特徴は、その優れた耐薬品性である。トリアリルイソシアヌレートおよびトリアルシアヌレートを含まないポリフェニレンエーテルの硬化性重合材料が、トリクロロエチレン中での煮沸により強く膨潤し、外観の硬化がなはだしいのに対し、本発明の重合材料は同じ処理を施しても膨潤は小さく、外観の硬化も認められなかった。

本発明の第3の特徴は、ポリフェニレンエーテルの優れた耐電特性(低誘電率、低誘電正接)が顕われていることである。

また第4の特徴として、ハンダ耐熱性、耐熱安定、および寸法安定性(X・Y並びにZ方向)に優れたことが挙げられる。ハンダ耐熱試験に

本発明の樹脂体を得る方法は、特に限定されるものではないが、例えば本発明第2の試験化重合材料と金属箔を目的に応じた樹脂組成で複合せしめ合わせ、加熱加圧下に各樹脂を混合せしめると同時に熱硬化を行うことにより得ることができる。この際金属箔は、表面に張りつけることができ、中間層として用いることもできる。また本発明の第1で述べた(a)~(d)成分よりなる樹脂組成物をフィルム状に成形したものを上述の硬化性重合材料と組み合わせて用いてもよい。

さらに、一度接着硬化させた樹脂体(例えば、銅箔と硬化性重合材料とを組み合わせて成形した樹脂体)を用いることも可能である。接着剤としては接着剤を用いることもできる。接着剤としては、エポキシ系、アクリル系、フェノール系、シアノアクリレート系等が挙げられるが、特にこれらに限定されない。

樹脂成形と硬化は、通常熱プレス等を用い同時に行われるが、両者をそれぞれ単独で行ってもよ

い。すなわち、あらかじめ樹脂成形として得た未硬化あるいは半硬化の樹脂体を、熱処理または別の方法で処理することによって硬化させることができる。成形および硬化は、温度 100~350℃、圧力 0.1~1000kg/cm²、時間 1分~5時間の範囲、より好ましくは、温度 150~300℃、圧力 1~500 kg/cm²、時間 1分~3時間の範囲で行えばよい。

本発明の樹脂体における基材と樹脂成分の配合は特に限定されるものではないが、基材 5~90重量%、より好ましくは 10~80重量%、さらに好ましくは 20~70重量%に対し、樹脂成分を 95~10重量%、より好ましくは 90~20重量%、さらに好ましくは 80~30重量%とするのがよい。

基材が 5%より少なくなると樹脂体の寸法安定性や強度が不十分であり、また基材が 90重量%より多くなると樹脂体の導電性や耐熱性が劣り好ましくなくない。

本発明の樹脂体は、本発明の第 2 として述べた硬化樹脂複合材料と金属箔とから成る樹脂体で

あるので、その特徴および分析方法は本発明の第 2 の項で述べた通りである。

以上述べてきた本発明の第 3 である樹脂体の特徴としては、本発明の第 2 で述べた硬化樹脂複合材料の特徴がそのまま当てはまる。

すなわち、その特徴の第 1 は優れた耐熱性と耐薬品性であり、第 2 は優れた導電特性であり、第 3 は均一でポイドのない成形品が得られるという点であり、第 4 にハンダ耐熱性、機械強度、寸法安定性が挙げられる。

これらに加えて、本発明の樹脂体は金属箔との接着性にも優れている。

以上の特徴はいずれも、この樹脂体がプリント基板材料、特に多層板の材料として有利に使用できることを示している。

(実施例)

以下、本発明を一層明確にするために実施例を挙げて説明するが、本発明の範囲をこれらの実施例に限定するものではない。

実施例 1~5

硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂の合成

30℃、0.5g/dl のクロロホルム溶液で測定した粘度が 0.56 であるポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル) (以下 PPE-1 と略称する。) 350g をテトラヒドロフラン (以下 THF と略称する。) 7.0l に溶解させ、n-ブチルリチウム(1.5mol/l、ヘキサン溶液) 390 ml を加えて室温で 40℃で 1 時間反応させた。続いてアリルプロマイド 30ml を加え、40℃のままでさらに 30 分間攪拌した。最後に水 2.8l とメタノール 2.8l の混合溶液を加え、ポリマーを析出させた。濾過とメタノール洗浄を 5 回繰り返した。濾過と 80℃で 16 時間真空乾燥させ、白色粉末状のアリル基置換 PPE-1 を得た。

1H-NMR により求めたアリル基の平均置換率は 13% であった。また 30℃、0.5g/dl のクロロホルム溶液で測定した粘度が 0.59 であった。

(以下 TAC と略称する) を用いた。また実施例 5 では目付 105g/m² のガラスクロスを用いて基材の重量分率が 50% の硬化樹脂複合材料を得た。いずれも成膜性と貯蔵安定性に優れたものであった。

硬化樹脂複合材料および樹脂体

上記の方法で得た硬化樹脂複合材料を所定数重合わせ、その両面に 35μm の銅箔を置いてプレス成形し、その両面に 200℃で 100kg/cm² の圧力で加熱圧縮し、200℃で 30 分保持後、冷却して厚さ約 1.6mm の樹脂体を得た。ただし実施例 4 では銅箔を用いず硬化条件を 240℃×30 分とした。得られた樹脂体および硬化樹脂複合材料の物性を表 2 にまとめ、各物性の測定は次に述べる方法により行った。

1. クロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂複合材料
銅箔を除去した樹脂体、または複合材料の一部をヤスリで削って微粉末化し、クロロホルム中に 23℃で 12 時間浸漬し、その前後の重さから次式

それぞれ二面面積を算出す)

3. 耐熱性

長さ 127mm 幅 12.7mm の試験片を切り出し、UL-94 の試験法に準じて行った。

4. 銅トリクロロエチレン性

銅箔を除去した樹脂体、または硬化樹脂複合材料を 25mm 角に切り出し、トリクロロエチレン中で 5 分間浸漬し、取り出してから 5 分間の重量増加を次式から求めた。また外観の変化を目視により観察した。

樹脂増加率

重量増加率
重量増加率 = $\frac{\text{重量増加率}}{\text{重量増加率}} \times 100(\%)$

(1) + (2) + (3) + (4) × 100

(式中、(1) は 2-メチルフェニロールの、(2) は 2,6-ジメチルフェニロールの、(3) は 2,4-ジメチルフェニロールの、(4) は 2,4,6-トリメチルフェニロールの (5) は TAIC 又は TAC のそれ

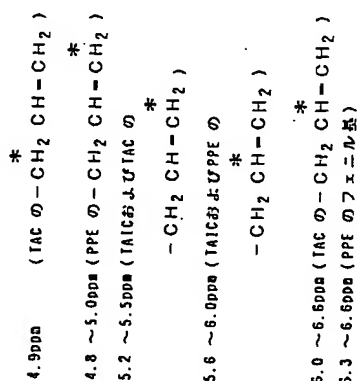
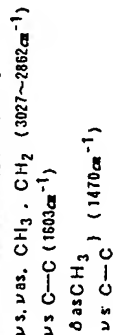
た。

7. 閉鎖引き剥し強さ

試体から幅25mm、長さ100mmの試験片を切り出し、閉鎖面に幅10mmの平行な切り込みを入れた後、面に対して直角になる方向に50mm/分の速さで連続的に閉鎖を引き剥し、その時の応力を引張り試験機にて測定し、その応力の最低値を示した。いずれの実施例についても良好な脆性、耐トリクロエチレン性、耐特性、ハンダ耐熱性、閉鎖接合強度を示した。

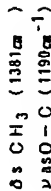
一方、硬化後の樹脂成分の構造を確認するため、以下のような解析を行った。

まず炭素13C NMRで硬化体のFT-IR (吸収波長法) を測定し、いずれの実施例についてもポリフェニレンエーテル樹脂の存在を確認した。その主要なピークの帰属は次の通りであった。



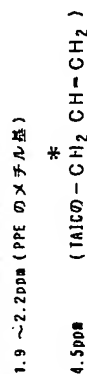
実施例 6, 7

硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂の合成
PPE-1 と 2-アチルリチウムとの反応を要して実施例 1～5 と同じ操作を繰返し、 $\eta_{\text{sp}}/\text{C} = 0.58$ 、アシル基の平均置換率 5% のポリマーと、 $\eta_{\text{sp}}/\text{C} = 0.50$ 、アシル基の平均置換率 30% のポリマーを得た。



同時に 1700 cm^{-1} に TAI C に起因するカルボニル基の吸収が確認された。

次に硬化物の炭素を重クロロホルム (CDCl_3) 中に23℃で12時間浸し、クロロホルム抽出性ポリフェニレンエーテル樹脂組成物を抽出した。この重クロロホルム溶液をNMRサンプリングに移し、 ^1H -NMR を測定したところ、いずれの実施例についてもポリフェニレンエーテル樹脂と2種類のアシル基が確認された。このうち一方のアシル基は、樹脂組成物の原料として用いた硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂のアシル基と化学シフトが一致した。もう一方のアシル基は TAI C または TAC のアシル基であった。主要なピークの帰属は次の通りである。



硬化性重合材料

上記のポリマーを用い、表-1の組成で実施例 1～5 と同様に合成を行った。実施例 6 では目付 205g/㎡ のガラスクロス、実施例 7 では目付 105g/㎡ の石英クロスそれぞれを用いた。どちらも成膜性と貯蔵安定性は良好であった。

樹脂性

上で得た硬化性重合材料を実施例 1～5 と同様にプレス成形し硬化させた。35μm の樹脂を両面に用い、圧力 100kg/㎠ で 200℃にて1時間加熱圧縮した。実施例 1～5 で述べた方法にしたがって物性を測定し、表-2にまとめた通りいずれも良好な値を得た。

次に硬化後の樹脂成分の構造を確認するために実施例 1～5 と同様に FT-IR (吸収波長法) および重クロロホルム抽出物の ^1H -NMR を測定した。どちらも FT-IR の測定からはポリフェニレンエーテルの骨格が確認できた。一方 ^1H -NMR の測定からはものと硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂と同じ構造および TAI C が確認

された。

実施例 8～10

硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂の合成

実施例 8 では PPE-1 に実施例 1～5 と同じ方法でアシル基を11%導入した。このアシル基置換 PPE-1 220g をクロロホルム 5.0g に溶解させ、臭素12mlを加えて室温で30分間攪拌した。反応混合物をメタノール10gに注いでポリマーを析出させ、濾過、メタノール洗浄を3回繰り返し、80℃で14時間乾燥させた。得られた白色粉末状の生成物全量を THF 8.0g に溶解させ、-15℃に冷却した。ここへ臭素溶液下にリチウムジイソプロピルアミドの THF 溶液 (1.2mol/l) 1400μl を加え、20分間攪拌した。最後にこの反応混合物をメタノール10gに注いでポリマーを析出させ、濾過、メタノール洗浄を4回繰り返し、80℃で14時間真空乾燥させた。得られたポリマーの ^1H -NMR を測定したところ、ものとアシル基はすべてプロパルギル基に変換されており、その置換率は11%であった。30℃、0.5g/4l のクロロホル

ム溶液で測定した粘度数は0.63であった。

実施例 9, 10 では 2,2-ビス (3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) プロパンの共存下に 2,6-ジメチルフェノールを酸化重合して得た二官能性ポリフェニレンエーテル (30℃、0.5g/4l のクロロホルム溶液で測定した粘度数 $\eta_{\text{sp}}/\text{C} = 0.40$ のもの) 350g を THF 7.0g に溶解させ、n-ブチルリチウム (1.5mol/l)、ヘキサン溶液 350μl を加えて臭素溶液下に 20分間攪拌した。冷却に水を加え、40℃のままさらに20分間攪拌した。最後に 2.8g のメタノール 2.8g の混合溶液を加え、ポリマーを析出させた。濾過とメタノール洗浄を4回繰り返し、80℃で14時間真空乾燥させ、白色粉末状のポリマーを得た。 ^1H -NMR によりものとプロパルギル基の置換率は6%で、30℃、0.5g/4l のクロロホルム溶液で測定した粘度数 $\eta_{\text{sp}}/\text{C}$ は0.43であった。

硬化性重合材料

実施例 8 では目付 105g/㎡ のガラスクロス、

実施例 9 では目付 48g/㎡ のガラスクロス、実施例 10 では目付 105g/㎡ の石英クロスそれぞれを用い、表-1に示した組成で実施例 1～5 と同様に合成を行った。いずれも成膜性と貯蔵安定性は良好であった。

硬化性重合材料および樹脂性

上で得た硬化性重合材料を実施例 1～5 と同じ方法でプレス成形し硬化させた。圧力 100kg/㎠、240℃で30分間加熱圧縮した。実施例 8, 9 では 35μm の樹脂を両面に用い、実施例 10 では樹脂を用いずに行った。実施例 1～5 で述べた方法にしたがって物性を測定し、表-2にまとめた通りいずれも良好な値を得た。

また硬化後の構造を確認するために実施例 1～5 と同様に FT-IR (吸収波長法) および重クロロホルム抽出物の ^1H -NMR を測定した。いずれの実例においても FT-IR の測定からはポリフェニレンエーテルの骨格が確認できた。一方 ^1H -NMR の測定からはものと硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂と同じ構造および TAI C が確認

C または TAI C が確認された。

比較例 1～3

表-1に示したように調整剤、調整剤を用いず、同様の測定を繰返した。比較例 2 では、調整剤のみを用い、調整剤は用いなかった。いずれも調整性は著しく劣っていた。

以上の実施例 1～10 で得た硬化性重合材料または樹脂体のうち、実施例 2, 5, 10 の3種類について、引張り強度、曲げ強度、および衝撃吸収 (X-Y 方向とZ方向) を測定した。結果を表3にまとめた。いずれも十分な強度を有し寸法安定性に優れたものであった。

(以下余白)

表-1 熱硬化樹脂材料

試料名	熱硬化性PPPE樹脂		樹脂組成 (重量%)		硬化性		硬化温度 (°C)		硬化時間 (分)		硬化率 (%)		硬化後の機械特性		硬化後の物理特性	
	PPPE	TAC	TAIC	TAIC/TAC	TAIC/TAC	TAIC/TAC	TAIC/TAC	TAIC/TAC	TAIC/TAC	TAIC/TAC	TAIC/TAC	TAIC/TAC	TAIC/TAC	TAIC/TAC	TAIC/TAC	TAIC/TAC
実施例1	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル
実施例2	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル
実施例3	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル
実施例4	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル
実施例5	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル
実施例6	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル
実施例7	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル
実施例8	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル
実施例9	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル
実施例10	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル
実施例11	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル
実施例12	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル
実施例13	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル

a) : 2,5-ジメチル-2,5-ジ(1-フェニルプロパ-1-ニル)ヘキサン-3

b) : O... 表面が平滑でベタつきのないフィルムが得られた

c) : O... 硬化、3か月経過後でもゲル化は認められなかった

表-2 熱硬化樹脂材料および樹脂組成

試料名	熱硬化性PPPE樹脂		樹脂組成 (重量%)		硬化性		硬化温度 (°C)		硬化時間 (分)		硬化率 (%)		硬化後の機械特性		硬化後の物理特性	
	PPPE	TAC	TAIC	TAIC/TAC	TAIC/TAC	TAIC/TAC	TAIC/TAC	TAIC/TAC	TAIC/TAC	TAIC/TAC	TAIC/TAC	TAIC/TAC	TAIC/TAC	TAIC/TAC	TAIC/TAC	TAIC/TAC
実施例1	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル
実施例2	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル
実施例3	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル
実施例4	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル
実施例5	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル
実施例6	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル
実施例7	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル
実施例8	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル
実施例9	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル
実施例10	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル
実施例11	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル
実施例12	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル
実施例13	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル

a) : O... 外周に硬化はなかった

表-3 熱硬化樹脂材料および樹脂組成の機械特性

試料名	熱硬化性PPPE樹脂		樹脂組成 (重量%)		硬化性		硬化温度 (°C)		硬化時間 (分)		硬化率 (%)		硬化後の機械特性		硬化後の物理特性	
	PPPE	TAC	TAIC	TAIC/TAC	TAIC/TAC	TAIC/TAC	TAIC/TAC	TAIC/TAC	TAIC/TAC	TAIC/TAC	TAIC/TAC	TAIC/TAC	TAIC/TAC	TAIC/TAC	TAIC/TAC	TAIC/TAC
実施例1	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル
実施例2	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル
実施例3	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル
実施例4	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル
実施例5	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル
実施例6	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル
実施例7	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル
実施例8	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル
実施例9	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル
実施例10	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル
実施例11	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル
実施例12	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル
実施例13	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル	アリル

(発明の効果)

本発明の第1である熱硬化性樹脂材料は、熱硬化性樹脂材料の特性を要する点で、まず第1にキャスティング法による成形性に優れている点である。例えばポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)など、一般に樹脂と基材が重合化された系では、樹脂の重合化と基材の重合化と、熱硬化性が著しく低下する。しかしながら本発明においては、熱硬化性と樹脂の重合化とを同時に成功させた。第2の特長は、その重合化を全く低下させることなく優れた熱硬化性を有する点で、これにより本発明に用いられるアルキル基および/またはプロパルギル基で置換されたポリフェニレンエーテルでは、それ自体の熱硬化性が極めて優れているために、熱硬化性に優れた樹脂材料を得ることができた。しかも表面のべたつきが無く、取扱い性にも優れていた。次に第2の特長は、貯蔵安定性に優れた点であり、ゲル化することなく室温にて3ヶ月間保存可能であった。第3の特長は、ガラス転移温度が低く、流動性に優れるため、熱成形が行いやすい点にある。これはトリアルシルシスアスレートおよび/またはトリアルシルシスアスレートが可塑剤としての効果を発揮するためである。

特開平2-233758 (19)

また第4の特長として、ハンダ耐熱性、機械強度、および寸法安定性(X-Y並びにZ方向)に優れたことが挙げられる。ハンダ耐熱試験においては、260℃のハンダ浴の上で120秒間加熱を繰り返しても何ら外観の劣化は認められなかった。さらに本発明における硬化区域は、硬化性ポリフェニレンエーテル樹脂中のアリル基やプロパルギル基および、トリアリルイソシアヌレートおよび/またはトリアリルシアヌレート中のアリル基の付加反応によって起こるため、ポリイミド樹脂の様に硬化区域に起因する水、ガス等の副生物が生成せず、均一でポイドのないフィルム、シート、成形品が得られるという特徴も有する。

図例に本発明の第3である積層体の特長として、上記本発明第2の硬化層が複合材料の特長がそのままあてはまる。すなわち、その特長の第1は優れた機械性と耐薬品性であり、第2は優れた耐熱特性であり、第3は均一でポイドのない成形品が得られるという点であり、第4にハンダ耐熱性、機械強度、寸法安定性が挙げられる。これ

らに加えて、本発明の積層体は金属箔との接着性にも優れていた。

以上述べてきた本発明の特長はいずれも、本発明が回路基板プリント基板材料として有利に使用できることを示している。特に、成形性、成形性、Z方向の寸法安定性に優れるので、フレキシブル基板、射出成形による三次元プリント基板、片面または両面銅箔積層板、多層基板用プリプレグ等の材料として有利に使用できる。これら以外の用途としては、半導体封止材料、微細放熱用アンテナ材料、VLSI用絶縁膜、電子レンジ用材料、耐熱性接着剤等が挙げられる。

特許出願人 旭化成工業株式会社
代理人 井理士 野崎謙也

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【補正区分】第3補正3区分

【発行日】平成6年(1994)5月10日

【公開番号】特開平2-233758

【公開日】平成2年(1990)9月17日

【年通号数】公開特許公報2-2338

【出願番号】特願平1-53939

【国際特許分類第5版】

C08L 71/12 LON 9167-4J

手続補正書(自席)

平成5年7月20日

特許庁長官 森生 渡 茂

1. 事件の表示
平成1年特許願第53939号

2. 発明の名称
難燃化複合材料

3. 補正をする者
事件との関係 特許出願人
大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(003) 旭化成工業株式会社

4. 代理人 郵便番号104
東京都中央区新富1丁目3番9号
アマイビル3階

電話 03-3297-3607
FAX 03-3297-3608

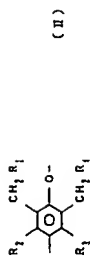
井理士(7549) 野崎 謙也

5. 補正の対象
明細書の「特許請求の範囲」および「発明の詳細な説明」の欄



6. 補正の内容

- (1) 特許請求の範囲を別紙の通り補正する。
- (2) 同第7頁下から3行にある「本発明は、」と「難燃化複合材料」の間に「(H)」を挿入する。
- (3) 同第11頁第3行にある「Q (H)」を「Q—(H)」と補正する。
- (4) 同第12頁第6行にある「得らえる」を「得られる」と補正する。
- (5) 同第17頁下から11行にある「 $\text{NaSb}_2\text{O}_3 \cdot \cdot$ 」を「 $\text{NaSbO}_3 \cdot \cdot$ 」と補正する。
- (6) 同第17頁下から第11行にある「難燃性複合材料」を「難燃化複合材料」と補正する。
- (7) 同第18頁第3行にある「(h)~(i)」を「(h)~(d)」と補正する。
- (8) 同第19頁第3行にある「(i) 成分の配合割合や、基材」を削除する。
- (9) 同第19頁第7行にある「付与されず」を「改善されず」と補正する。
- (10) 同第19頁第10行にある「複合する」を「複合化する」と補正する。



(ここで、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は各々独立に水素原子、アシル基またはプロパギル基であり、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ の少なくとも1つは水素以外であり、かつ $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ は同一でも異なっていてもよい。)]